

09/249,100

2 of 9

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 2月25日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第043292号

出 願 人

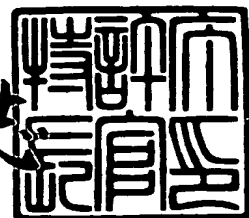
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

1999年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3004441

【書類名】 特許願

【整理番号】 P148990

【提出日】 平成10年 2月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 7/01

【発明の名称】 塩素の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 日比 卓男

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 関 航平

【発明者】

 【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 鈴木 達也

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒の細孔半径が 0.03～8 マイクロメートルのマクロ細孔である細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法。

【請求項 2】 塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒を用いる塩素の製造方法。

【請求項 3】 担持酸化ルテニウム触媒が、担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒である請求項 1 の製造方法。

【請求項 4】 担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒が、アルカリ前含浸法によって調製された外表面担持触媒である請求項 2 の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩素の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造できるという特徴を有する塩素の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

塩素は塩化ビニル、ホスゲンなどの原料として有用であり、塩化水素の酸化によって得られることもよく知られている。たとえば、Cu 系触媒を用いた Deacon 反応がよく知られている。また、たとえば、英国特許第 1,046,313 号公報には、ルテニウム化合物を含む触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されていて、さらに、ルテニウム化合物の中でも、特に塩化ルテニウム(III)が有効であるとも記載されている。また、ルテニウム化合物を担体に担持して

用いる方法も記載されており、担体として、シリカゲル、アルミナ、軽石、セラミック材料が例示されている。そして、実施例として、シリカに担持した塩化ルテニウム触媒があげられている。しかしながら、該特許で述べられているシリカ担持塩化ルテニウム(III)触媒の調製法を追試して調製した触媒を用いて、実験を行ったところ、触媒成分であるルテニウム化合物の揮散が激しく、工業的な使用には不都合であることがわかった。また、たとえば、ヨーロッパ特許EP0184413A2号公報には、酸化クロム触媒を用いて塩化水素を酸化する方法が記載されている。しかしながら、従来知られている方法では触媒の活性が不十分で、高い反応温度が必要となるという問題があった。

【0003】

触媒の活性が低い場合にはより高い反応温度が要求されるが、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する反応は平衡反応であり、反応温度が高い場合、平衡的に不利となり、塩化水素の平衡転化率が下がる。よって、触媒が高活性であれば、反応温度を下げることができるので、反応は平衡的に有利になり、より高い塩化水素の転化率を得ることができる。また、反応温度が高い場合は、触媒成分の揮散による活性低下を招く恐れもあり、この点からも高活性で、低温で利用できる触媒の開発が望まれていた。

【0004】

工業的には触媒の活性が高いことと、触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことの両方が要求される。触媒に含有される単位ルテニウム重量あたりの活性が高いことによって、触媒に含有されるルテニウムの量を少なくできるのでコスト的には有利になる。活性の高い触媒を用い、より低温で反応を行うことによって平衡的により有利な反応条件を選ぶことができる。また、触媒の安定性の面でもより低温で反応を行うことが好ましい。

【0005】

また、一般的に担持触媒は30～200オングストロームの細孔を有する担体に担持して調製されるために、反応の律速が触媒細孔内拡散律速となるので、触媒の活性向上は難しいことが知られている。その結果、反応は触媒粒子の外表面近傍で進行するので、触媒担体の外表面に担持された酸化ルテニウムは反応に使

われるが、触媒粒子の内部に担持された酸化ルテニウムは反応に使われないと考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する点に存するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明のうち第一の発明は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒の細孔半径が0.03～8マイクロメートルのマクロ細孔である細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法に係るものである。

【0008】

また、本発明のうち第二の発明は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒を用いる塩素の製造方法に係るものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられる触媒の細孔半径が0.03～8マイクロメートルのマクロ細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒とは、酸化ルテニウムが担体に担持された担持酸化ルテニウム触媒を含有する触媒である。一般的に工業的には、担体に担持した形で使用される。

【0010】

担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、および複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。酸化ルテニウムと担体の重量比は、通常、0.1/99.9～20.0

／80.0であり、好ましくは、0.5／99.5～15.0／85.0であり、より好ましくは1.0／99.0～15.0／85.0である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウムなどが例としてあげられる。

【0011】

触媒の細孔半径が0.03～8マイクロメートルのマクロ細孔を有する触媒の調製法の例を以下に述べる。酸化チタンなどの担体粉末に有機空隙剤や無機空隙剤を混合して調製するが、まず、有機空隙剤を用いる場合について例示する。有機空隙剤としては、結晶性セルロース、繊維状セルロース、濾紙、パルプなどのセルロースがあげられる。濾紙、パルプなどの繊維状セルロースが好ましい。酸化チタンなどの担体粉末に水を加えて、混練した後にセルロースなどの有機空隙剤を加えよく混練する。次に、チタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾルなどのバインダーを加えることもできるし、加えないこともできる。加える方が好ましい例としてあげられる。ゾルの中ではチタニアゾルが好ましい例としてあげられる。ゾルを加えて混練した後に押しだし成型機などにより適当な大きさに成形する。成形したものを乾燥する。乾燥した後、空気で焼成してセルロースなどの有機空隙剤を消失させる。焼成温度としては400～700℃が好ましく、さらに500℃～600℃が好ましい。担体を空気で焼成することによってセルロースなどの有機空隙剤を燃焼させ、消失させて、0.03～8マイクロメートルのマクロ細孔を担体に形成することができる。担体粉末に対するセルロースなどの有機空隙剤の重量比率は通常1／99～40／60であり、好ましくは5／95～30／70があげられる。チタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾルに含まれるチタニア、シリカ、アルミナの担体粉末に対する重量比率は通常5／95～40／60であり、好ましくは、10／90～30／70があげられる。

【0012】

次に、無機空隙剤を用いる場合について例示する。無機空隙剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属塩化物、硫酸ナトリウム、硫酸カリウムなどのアルカリ金属硫酸塩、硝酸カリウムなどの高融点無機塩があげられ

る。好ましくは、アルカリ金属の塩化物が、さらに好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウムがあげられる。酸化チタンなどの担体粉末に水を加えて混練した後に塩化カリウムなどの無機空隙剤の水溶液を加えよく混練する。次に、チタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾルなどのバインダーを加えることもできるし、加えないこともできる。加える方法が好ましい例としてあげられる。ゾルのなかではチタニアゾルが好ましい例としてあげられる。ゾルを加えて混練した後に押し出し成形機などにより適当な大きさに成形する。成形したものを乾燥する。乾燥した後に焼成して担体を焼結させる。焼成雰囲気は空気、窒素などがあげられるが、空気が好ましい。焼成温度は400～700℃が好ましく、さらに500～600℃が好ましい。次いで、室温まで冷却した後に担体を十分水洗して担体中に含まれている無機塩を除去することができる。水洗によって塩化カリウム、塩化ナトリウムが除去できたかを確認する方法としては、硝酸銀水溶液を用いて白濁の有無を調べる方法があげられる。水洗した後に担体を乾燥することによって0.01マイクロメートルから0.4マイクロメートルのマクロ細孔を担体に形成することができる。担体粉末に対する無機塩などの無機空隙剤の重量比率は通常5/95～40/60であり、好ましくは5/95～30/70があげられる。チタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾルに含まれるチタニア、シリカ、アルミナの担体粉末に対する重量比率は通常5/95～40/60であり、好ましくは、5/95～30/70があげられる。以上の様にしてマクロ細孔を有する触媒担体が調製される。

【0013】

以上の有機空隙剤と無機空隙剤のうちより好ましく使用される空隙剤は有機空隙剤があげられる。

【0014】

次に、担持酸化ルテニウム触媒の調製法の例について述べる。触媒の細孔半径が0.03～8マイクロメートルのマクロ細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒の調製例としては、次があげられる。すなわち、既に述べたマクロ細孔を有する触媒担体の調製例で調製された担体に、ルテニウム化合物の水溶液を含浸させ、乾燥する。ルテニウム化合物の例として好ましくは塩化ルテニウムがあげられる

。次に、担持した塩化ルテニウムをアルカリ金属水酸化物の水溶液などのアルカリで加水分解して、水酸化ルテニウムとし、酸化して酸化ルテニウムとする方法や、担持した塩化ルテニウムを還元して、一旦、金属ルテニウムとし、酸化して酸化ルテニウムとする方法があげられるが、ここでは例として、塩化ルテニウムを還元する方法を例示する。塩化ルテニウムを還元する方法は、水素気流下に加熱する方法や、ヒドラジン、ホルムアルデヒドや水素化ホウ素ナトリウムを用いて湿式還元する方法、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、水素化トリsecブチルホウ素リチウム、水素化トリsecブチルホウ素ナトリウム、水素化トリsecブチルホウ素カリウム、リチウムアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリドなどを用いて還元する方法などがあげられるが、ここでは水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を用いる方法を例示する。すなわち、上記の担体に塩化ルテニウムを担持して乾燥した後、水素化ホウ素ナトリウムの溶液に浸す。溶液としては水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液などがあげられるが、水と有機溶媒の混合溶液も使用できる。以上の溶液で湿式還元した後に水洗し、乾燥する。次いで、ルテニウムを担持した触媒を酸化して酸化ルテニウムとするが、酸化剤を用いる方法や、空气中で焼成する方法などがあげられる。その際にルテニウム担持触媒に塩化カリウムなどのアルカリ金属塩化物水溶液を含浸させ、乾燥させた後に空气中で焼成して酸化ルテニウムにする方法も好ましい方法である。その際には残存しているアルカリ金属塩化物を水洗して除去し、乾燥することによって担持酸化ルテニウム触媒を調製することができる。

【0015】

マクロ細孔を有する担体に含浸する塩化ルテニウムの量は既に述べた好ましい酸化ルテニウム担持量に対応する塩化ルテニウムの量が通常用いられる。

【0016】

担持した塩化ルテニウムを還元する際に用いられる還元剤は種々あげられるが、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を用いる場合は溶液として用いるのが好ましく、濃度としては通常 0.05～20 wt % があげられ、好ましくは、0.1～10 wt % があげられる。また、担持した塩化ルテニウムに対する水素化

ホウ素ナトリウムのモル比は理論的には $\text{NaBH}_4 / \text{RuCl}_3$ モル比 = 3 であるが、通常 1.0 ~ 3.0 があげられ、好ましくは 2.0 ~ 1.5 があげられる。

【0017】

次いで、還元されて得られた担持金属ルテニウム触媒を酸化して担持酸化ルテニウム触媒とする方法を例示するが、ここでは空气中で焼成する方法の例をあげる。酸素を含有する気体中で、アルカリ金属塩の存在下、担持金属ルテニウムを焼成することにより高活性な担持酸化ルテニウムに酸化することが好ましい調製例である。酸素を含有する気体としては、通常空気が用いられる。

【0018】

焼成温度は、通常 100 ~ 600℃ であり、好ましくは 280 ~ 450℃ である。焼成温度が低すぎると金属ルテニウム粒子が多く残存し、触媒活性が不十分となる場合がある。また、焼成温度が高すぎると酸化ルテニウム粒子の凝集が起こり、触媒活性が低下する。焼成時間は、通常 30 分 ~ 10 時間である。

【0019】

この場合、アルカリ金属塩の存在下に焼成することが好ましい。この方法により、より細かい粒子の酸化ルテニウムを生成し、アルカリ金属塩の実質的な非存在下に焼成するのに比べて、より高い触媒活性を得ることができる。

アルカリ金属塩としては、塩化カリウム、塩化ナトリウム、硝酸セシウムなどをあげることができ、好ましくは塩化カリウム、塩化ナトリウム、さらに好ましくは塩化カリウムである。

【0020】

ここで、アルカリ金属塩／ルテニウムのモル比は、0.01 ~ 1.0 が好ましく、0.1 ~ 5 がさらに好ましい。アルカリ金属塩の使用量が過少であると十分な高活性触媒が得られず、一方アルカリ金属塩の使用量が過多であると工業的にコスト高を招く。

【0021】

焼成により、担体に担持された金属ルテニウムは担持酸化ルテニウム触媒に変換される。金属ルテニウムが酸化ルテニウムに変換されたことは X 線回折や XPS (X 線光電子分光) などの分析により確認することができる。なお、金属ルテ

ニウムは、その実質上の全量が酸化ルテニウムに変換されていることが好ましいが、本発明の効果を損ねない範囲で、金属ルテニウムが残留していることも許容され得る。

【0022】

本発明は触媒の細孔半径が0.03～8マイクロメートルのマクロ細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒を用いることを特徴とするが、マクロ細孔の細孔径分布の測定は水銀圧入法によって測定することができる。マクロ細孔径は大きい方が好ましいが、これまでに述べた方法で形成できる細孔半径は通常0.03～8マイクロメートルであり、さらに好ましいマクロ細孔半径は、0.03～6マイクロメートルがあげられる。また、そのマクロ細孔の細孔容量は大きいことが好ましい。マクロ細孔である細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒とは30～200オングストロームの累積細孔容量に対して、0.03～6マイクロメートルの累積細孔容量の比率が0.2/1.0以上である触媒が好ましく、さらに好ましくは0.29/1.0以上である触媒があげられる。また、担体のマクロ細孔半径はルテニウム化合物の担持によって大きく変化することがないので、担体のマクロ細孔径を測定することで触媒のマクロ細孔として代用することができる。

【0023】

本発明には、担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒も用いることができる。本発明において用いられる担持酸化ルテニウム触媒とは、マクロ細孔を有する担持酸化ルテニウムの項で述べた酸化ルテニウムの含量と同じ含量が好ましく使用され、また、同じ担体が好ましく使用される。すなわち、酸化ルテニウムが担体に担持された担持酸化ルテニウム触媒を含有する触媒である。一般的に工業的には、担体に担持した形で使用される。

【0024】

担体としては、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカ、チタン複合酸化物、ジルコニウム複合酸化物、アルミニウム複合酸化物、珪素複合酸化物などの元素の酸化物、および複合酸化物があげられ、好ましい担体は、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニウム、シリカで、更に好ましい担体は、酸化チタンである。酸化ルテニウムと担体の重量比は、通常、0.1/99.9～20.0

／80.0であり、好ましくは、0.5／99.5～15.0／85.0であり、より好ましくは1.0／99.0～15.0／85.0である。酸化ルテニウムの比率が低すぎると活性が低くなる場合があり、酸化ルテニウムの比率が高すぎると触媒の価格が高くなる場合がある。担持する酸化ルテニウムとしては二酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、などが例としてあげられる。

【0025】

酸化ルテニウムを担体の外表面に担持する方法としては種々あげられる。例えば、 γ -アルミナ担体に塩化ルテニウムを含浸させると外表面に担持されるので、酸化ルテニウムを外表面に担持した触媒を調製することは比較的に容易である。しかし、酸化チタンなどの担体に塩化ルテニウムを含浸させると内部まで浸透するので、担体の外表面に担持させるのは容易ではない。そこで、酸化ルテニウムを担体の外表面に担持する方法は種々考案されている。例えば、担体に塩化ルテニウムをスプレーして担持する方法などがあげられる。酸化ルテニウムを酸化チタンなどの担体の外表面に担持する方法としては公知の方法のいずれを用いてもかまわない。我々は、以下に述べるアルカリ前含浸法によって塩化ルテニウムを酸化チタンなどの担体の外表面に良好に担持することができることを見いだしたので、調製例を示して説明する。すなわち、まず、適当な粒径の酸化チタンなどの担体に水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物や炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどのアルカリの水溶液を含浸させる。この際にアルカリの種類やアルカリの濃度、および、担持する塩化ルテニウムの量、塩化ルテニウムを含浸してから乾燥するまでの時間を変えることによって担体に担持される表面の塩化ルテニウムの層の厚さが決められる。例えば、水酸化カリウムを用いた場合、含浸する水溶液の濃度を0.1規定から2.0規定まで変化させることによって塩化ルテニウムの含浸される層の厚さを変化させることができる。次に、アルカリの水溶液を担体に含浸させた後に担体を乾燥する。次に、塩化ルテニウムの溶液を担体に含浸させる。溶液としては水溶液、アルコールなどの有機溶媒の溶液、あるいは、水と有機溶媒の混合溶液などが使用できるが、エタノールなどの有機溶媒の溶液が好ましい。次いで、塩化ルテニウムを含浸させた担体を乾燥して、アルカリで加水分解して水酸化ルテニウムとし酸化ルテニウムとする方法

や、担持した塩化ルテニウムを還元して一旦金属ルテニウムとし、酸化して酸化ルテニウムとする方法などがあげられるが、担持酸化ルテニウム触媒を調製する方法については、マクロ細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒の項で述べた方法と同じである。以上の様にして担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した触媒を調製することができる。

【0026】

アルカリの水溶液を担体に前含浸する工程において好ましく用いられるアルカリの種類は水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムがあげられる。担体に含浸するアルカリの濃度は通常0.01~4.0規定があげられるが、好ましくは、0.1~3.0規定があげられる。塩化ルテニウムをアルカリ前含浸した担体に含浸してから乾燥するまでの時間が長い場合には、塩化ルテニウムが担体内部まで含浸されるので、用いるアルカリの種類、濃度によって適当な時間を選定しなければならないが、通常含浸した後直ちに乾燥するかないしは、120分までに放置後に乾燥する。好ましくは含浸した後直ちに乾燥するかないしは、30分まで放置後に乾燥する。

【0027】

本発明の触媒は担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒であるが、酸化ルテニウムを担持する層の厚さは担体の表面を基点として担体粒子の中心までの長さの70%までが通常好ましく使用される範囲であり、より好ましくは担体の表面を基点として担体粒子の中心までの長さの60%までがあげられる。酸化ルテニウムの担持される層の厚さを測定する方法としては担持酸化ルテニウム触媒の粒子の中心を通る平面で切断し目盛り付きルーペで測定する方法、同様に切断し、X線マイクロアナライザー（EPMA）で測定する方法などがあげられる。また、担体に塩化ルテニウムを含浸し乾燥することによってルテニウム成分は担体に固定化されるので、ルテニウム成分が触媒調製工程で大きく移動することはない。そこで、塩化ルテニウムを含浸し乾燥した段階で塩化ルテニウムが担持された層の厚さを測定することで酸化ルテニウムの層の厚さとして代用することができる。

【0028】

以上のように、本発明のうち第一の発明である触媒の細孔半径が0.03マイクロメートルから8マイクロメートルのマクロ細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法と、本発明のうち第二の発明である担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒を用いる塩素の製造方法を組み合わせて、マクロ細孔を有する触媒担体に酸化ルテニウムを外表面担持した触媒を用いる方法も好ましい方法である。

【0029】

本発明は、上記の触媒を用いて、塩化水素を酸素により酸化することにより塩素を得るものである。塩素を得るにあたり、反応方式としては固定床又は流動層等の流通方式があげられ、通常固定床気相流通方式、気相流動層流通方式などの気相反応が好ましく採用される。固定床式は反応ガスと触媒の分離が不要であり、原料ガスと触媒の接触を十分行うことができるので高転化率を達成できるなどの利点がある。また、流動層方式は反応器内の除熱を十分に行うことができ、反応器内の温度分布幅を小さくできる利点がある。

【0030】

反応温度は、高温の場合、高酸化状態のルテニウム酸化物の揮散が生じるのでより低い温度で反応することが望まれ、100～500℃が好ましく、より好ましくは200～380℃があげられる。反応圧は通常大気圧～50気圧程度である。酸素原料としては、空気をそのまま使用してもよいし、純酸素を使用してもよいが、好ましくは不活性な窒素ガスを装置外に放出する際に他の成分も同時に放出されるので不活性ガスを含まない純酸素があげられる。塩化水素に対する酸素の理論モル量は1/4モルであるが、理論量の0.1～10倍供給するのが通常である。また、触媒の使用量は、固定床気相流通方式の場合で、大気圧下原料塩化水素の供給速度との比GHSVで表わすと、通常10～20000h⁻¹程度である。

【0031】

【実施例】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例より限定されるものではない。

【0032】

実施例 1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（触媒化成（株）No. 1）30.0 g に結晶性セルロース（MERCK社製）9.0 g を混合し、酸化チタンゾル（堺化学（株）CSB, TiO_2 含量 38 wt %）24.4 g および水 25.4 g を加え混練した。混練したものを 60℃ で乾燥し、粘土状にして棒状に成型した。次いで、この粘土状固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、48.8 g の白色固体を得た。得られた固体を空气中で 500℃ まで 3 時間で昇温した後、同温度で 5 時間焼成し、白色棒状酸化チタン担体 37.1 g を得た。次に、得られた固体を破碎して、8.6～16 メッシュの 27.0 g の固体を得た。

このようにして得られた酸化チタン担体を 15.0 g 分取し、これに市販の塩化ルテニウム水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 37.3 %）2.05 g を水 9.0 g に溶解した液を含浸させた後、空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。塩化ルテニウムを担持した酸化チタン担体の中から 5.5 g を分取した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）1.11 g と水 4.0 g とエタノール 42.1 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、塩化ルテニウムを担持した酸化チタン担体を 5.5 g 加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、還元処理した固体を濾別した。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。次に、この固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、5.0 g の青黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム 0.60 g を純水 2.9 g に溶解した溶液を含浸させ、60℃ で 4 時間乾燥した。乾燥したものを空气中で 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、焼成した固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60℃ で 4 時間乾燥して、8.6～16 メッシュの青黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 5.1 g が得られた。得られた触媒のマクロ細孔半径は 0.04 マイクロメートルから 0.4 マイクロメートルであった。この触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線は図 1 に示されている。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.3 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.8 \text{ 重量\% であつた。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを1~2mm球の市販の酸化チタン担体（堺化学CS300S-12）5gとよく混合することにより触媒を希釈して石英製反応管（内径12mm）に充填した。塩化水素ガスを187ml/min、酸素ガスを199ml/min（いずれも0℃、1気圧換算）常圧下に供給した。石英反応管を電気炉で加熱し、内温（ホットスポット）を301℃とした。反応開始2.0時間後の時点で、反応管出口のガスを30%ヨウ化カリウム水溶液に流通させることによりサンプリングを行い、ヨウ素滴定法および中和滴定法によりそれぞれ塩素の生成量および未反応塩化水素量を測定した。

下式により求めた単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.87 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

単位触媒重量当りの塩素生成活性（ $\text{mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ ）＝単位時間当りの出口塩素生成量（ mol/min ）／触媒重量（g）

【0033】

実施例2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（触媒化成（株）No. 1）26.5gに繊維状セルローズ（東洋濾紙社製、濾紙5B）8.0gを水分散させたものを混合し、酸化チタンゾル（堺化学（株）CSB, TiO_2 含量38wt%）20.9gおよび水を加え混練した。混練したものを60℃で乾燥し、粘土状にして棒状に成型した。次いで、この粘土状固体を60℃で4時間乾燥し、41.1gの白色固体を得た。得られた固体を空气中で500℃まで3時間で昇温した後、同温度で5時間焼成し、白色棒状酸化チタン担体31.5gを得た。次に、得られた固体を破碎し、8.6~16メッシュの20.4gの固体を得た。

このようにして得られた酸化チタン担体を5.0g分取し、これに市販の塩化

ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5%) 0.73 g を水 2.8 g に溶解した液を含浸させた後、空气中 60℃ で 4 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 0.52 g と水 2.0 g とエタノール 40.0 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの塩化ルテニウムを担持した酸化チタン担体を加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に 200 ml の水を加えデカンテーションした。この操作を 5 回繰り返した。次に、200 ml の水を加えた後、pH は 9.4 であった。この溶液に 0.1 N HCl を 4.0 g 注加し、pH を 7.1 にした。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。5 回目の濾液の pH は、7.1 であった。次に、この固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、5.0 g の青黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム 0.20 g を純水 2.8 g に溶解した溶液を含浸させ、60℃ で 4 時間乾燥した。乾燥したものを空气中で 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、焼成した固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60℃ で 4 時間乾燥して、8.6 ~ 16 メッシュの青黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 5.1 g が得られた。得られた触媒のマクロ細孔半径は 0.04 マイクロメートルから 5 マイクロメートルであった。この触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線は図 2 に示されている。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.3 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.8 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、内温を 300℃ とした以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.62 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0034】

実施例3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、酸化チタン粉末（触媒化成（株）No. 1）40.3gに繊維状セルロース（東洋濾紙社製、濾紙5B）12.8gを水分散させたものを混合し、酸化チタンゾル（堺化学（株）CSB, TiO_2 含量38wt%）31.5gおよび水を加え混練した。混練したものを60℃で乾燥し、粘土状にして棒状に成型した。次いで、この粘土状固体を60℃で4時間乾燥し、64.3gの白色固体を得た。得られた固体を空气中で500℃まで3時間で昇温した後、同温度で5時間焼成し、白色棒状酸化チタン担体48.5gを得た。次に、得られた固体を破碎し、8.6～16メッシュの28.0gの固体を得た。

このようにして得られた酸化チタン担体を5.1g分取し、これに0.5N水酸化カリウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中60℃で2時間乾燥した。この時加えた水酸化カリウム溶液の含浸量は3.6gであった。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%）0.71gをエタノール3.0gに溶解した液を含浸させた後、ただちに空气中60℃で2時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）0.55gと水2.0gとエタノール42.3gからなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に200mlの水を加えデカンテーションした。この操作を5回繰り返した。次に、200mlの水を加えた後、pHは9.2であった。この溶液に0.1N HClを3.6g注加し、pHを6.7にした。次に、500mlの純水で30分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を5回繰り返した。次に、この固体を60℃で4時間乾燥し、5.2gの青黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム0.63gを純水3.2gに溶解した溶液を含浸させ、60℃で4時間乾燥した。乾燥したものを空气中で350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。次に、焼成した固体を500mlの純水で30

分間洗浄し濾別した。この操作を5回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を60℃で4時間乾燥して、8.6~1.6メッシュの青黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒5.1gが得られた。得られた触媒のマクロ細孔半径は0.04マイクロメートルから6マイクロメートルであった。この触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線は図3に示されている。乾燥後、酸化ルテニウムは外表面から0.3mmの範囲に担持されていた。これは、外表面を基点として担体粒子の中心までの長さの60%以下に相当する。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であつた。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを195ml/min、酸素ガスを198ml/min流通させ、内温を300℃とした以外は実施例1に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.30 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であつた。

【0035】

実施例4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2mmφの球形の酸化チタン担体（堺化学CS300S-12）5.1gに2.0M炭酸水素アンモニウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中60℃で2時間乾燥した。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%）0.71gをエタノール2.2gに溶解した液を含浸させた後、ただちに空气中60℃で2時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。乾燥後、塩化ルテニウムは外表面から0.25mmの範囲に担持されていた。次いで、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）0.50gとエタノール60.9gからなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。

発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に200mlの水を加えデカンテーションした。この操作を5回繰り返した。次に、200mlの水を加えた後、pHは4.5であった。次に、500mlの純水で30分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を5回繰り返した。5回目の洗浄液のpHは5.2であった。次に、この固体を60℃で4時間乾燥し、5.4gの青黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム0.19gを純水1.9gに溶解した溶液を含浸させ、60℃で4時間乾燥した。乾燥したものを空气中で350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。次に、焼成した固体を500mlの純水で30分間洗浄し濾別した。この操作を5回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を60℃で4時間乾燥して黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒5.4gが得られた。乾燥後、酸化ルテニウムは外表面から0.25mmの範囲に担持されていた。これは、外表面を基点として担体粒子の中心までの長さの50%以下に相当する。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.1 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であった。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、内温を302℃とした以外は実施例1に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.47 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0036】

実施例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2mmφの球形の酸化チタン担体（堺化学CS300S-12）5.0gに2.0M炭酸アンモニウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中60℃で2時間乾燥した。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru含量35.5%）0.70gをエタノール1.5gに溶解した液を含浸させた後、ただ

ちに空气中 60℃で 2 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 0.50 g と水 2.1 g とエタノール 41.1 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に 200 ml の水を加えデカンテーションした。この操作を 5 回繰り返した。次に、200 ml の水を加えた後、pH は 3.9 であった。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。5 回目の洗浄液の pH は 5.6 であった。次に、この固体を 60℃で 4 時間乾燥し、5.3 g の黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム 0.19 g を純水 1.9 g に溶解した溶液を含浸させ、60℃で 4 時間乾燥した。乾燥したものを空气中で 350℃まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、焼成した固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60℃で 4 時間乾燥した。黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 5.2 g が得られた。乾燥後、塩化ルテニウムは外表面から 0.30 mm の範囲に担持されていた。これは、外表面を基点として担体粒子の中心までの長さの 60% 以下に相当する。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.2$ 重量%であった。

ルテニウム含量の計算値は、した。乾燥後、塩化ルテニウムは外表面から mm の範囲に担持されていた。

$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒 2.5 g を実施例 1 と同様に反応管に充填し、内温を 300℃ とした以外は実施例 1 に準拠して行った。反応開始 2.0 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.34 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ - 触媒であった。

【0037】

実施例 6

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2 mm φ の球形の酸化チタン担体（堺化学 CS300S-12）5.0 g に 2.0 N 水酸化カリウム溶液を触媒の表面に水が浮き出るまで含浸した後、空气中 60℃ で 2 時間乾燥した。得られた担体に市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5%) 0.71 g をエタノール 3.0 g に溶解した液を含浸させた後、ただちに空气中 60℃ で 2 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 0.57 g と水 2.0 g とエタノール 42.5 g からなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの担持塩化ルテニウム酸化チタンを加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液に発泡が見られた。発泡がおさまった後、デカンテーションにより上澄み液を除去した。還元処理した固体に 200 ml の水を加えデカンテーションした。この操作を 5 回繰り返した。次に、500 ml の純水で 30 分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を 5 回繰り返した。ついで、この固体を 60℃ で 4 時間乾燥し、5.1 g の黒色固体を得た。次いで、この固体に、塩化カリウム 0.19 g を純水 1.8 g に溶解した溶液を含浸させ、60℃ で 4 時間乾燥した。乾燥したものを空气中で 350℃ まで 1 時間で昇温し、同温度で 3 時間焼成した。次に、焼成した固体を 500 ml の純水で 30 分間洗浄し濾別した。この操作を 5 回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を 60℃ で 4 時間乾燥した。黒色の酸化チタン担持酸化ルテニ

ウム触媒5.1gが得られた。乾燥後、酸化ルテニウムは外表面から0.20mの範囲に担持されていた。これは、外表面を基点として担体粒子の中心までの長さの40%以下に相当する。

なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であつた。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2) \times 100 = 4.7 \text{ 重量\% であつた。}$$

このようにして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、内温を300℃とした以外は実施例1に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $4.29 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であつた。

【0038】

比較例1

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ru含量35.5%) 0.70gを水4.0gに溶解した。水溶液をよく攪拌した後、12~18.5メッシュにそろえ、空气中500℃で1時間乾燥したシリカ(富士シリシア(株)製 キャリアクトG-10) 5.0gに滴下して加え、塩化ルテニウムを含浸担持した。担持したものを100ml/minの窒素気流下、室温から100℃まで30分で昇温し、同温度で2時間乾燥した後、室温まで放冷し、黒色固体を得た。得られた固体を100ml/minの空気気流下、室温から250℃まで1時間30分で昇温し、同温度で3時間乾燥した後、室温まで放冷し、5.37gの黒色のシリカ担持塩化ルテニウム触媒を得た。なお、ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{Ru} / (\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2) \times 100 = 4.5 \text{ 重量\% であつた。}$$

【0039】

この様にして得られたシリカ担持塩化ルテニウム触媒2.5gを酸化チタン担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素をガスを202ml/minで流通させ、酸素ガスを213ml/minで流通させた以外は実施例1に準拠して行った。反応開始1.7時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素

の生成活性は $0.49 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。

【0040】

比較例 2

次の方法により触媒を調製した。すなわち、硝酸クロム9水和物60.3gを水600mlに溶解し、次いで45℃まで昇温して、攪拌下25重量%のアンモニア水64.9gを1.5時間かけて滴下し、同温度で30分間攪拌を続けた。生成した沈殿に水3.3lを加えて一夜放置し、沈降させた後、上澄をデカンテーションにより除去した。次に、水を2.7l加えて30分間よく攪拌した。この操作を5回くり返して沈殿を洗浄した後、デカンテーションにより上澄を除去し20重量%のシリカゾルを49g添加し、攪拌した後、ロータリーエバポレーターで60℃で蒸発乾固せしめた。次に、60℃で8時間乾燥し、更に120℃で6時間乾燥して緑色の固体を得た。次いで、これを空气中600℃で3時間焼成し、12~18.5メッシュに成形して $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒を得た。

この様にして得られた $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 触媒2.5gを酸化チタン担体で希釈せず、実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガス192ml/minで流通させ、酸素ガスを200ml/minで流通させたこと以外は実施例1に準拠して行った。反応開始3.7時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.19 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{min} \cdot \text{g}$ 触媒であった。

【0041】

比較例 3

次の方法により触媒を調製した。すなわち、球状酸化チタン（堺化学工業（株）製、CS-300）を乳鉢で粉碎し、粉状にしたもの8.0gと二酸化ルテニウム粉（NEケムキャット（株）製）0.53gとを乳鉢ですりつぶしながらよく混合した後、12~18.5メッシュに成形して、酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は6.2重量%であった。ルテニウム含量の計算値は4.7重量%であった。

この様にして得られた酸化ルテニウム酸化チタン混合触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、塩化水素ガスを199ml/min、酸素ガスを194ml/minで流通させ、内温を299℃とした以外は実施例1に準拠して行

った。反応開始 2.3 時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は、 $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g 触媒}$ であった。

【0042】

比較例 4

次の方法により触媒を調製した。すなわち、市販のオルトけい酸テトラエチル 41.7 g を 186 ml のエタノールに溶解し、室温で攪拌しながらチタニウムテトライソプロポキシド 56.8 g を注加し、室温で 30 分間攪拌した。次に、233 ml の純水に酢酸 0.14 g を溶解することで調製した 0.01 mol/l 酢酸水溶液にエタノール 93 ml をよく混合した水溶液を上記溶液に滴下した。滴下するに従って白色の沈殿を生成した。滴下終了後、同じく室温で 30 分間攪拌した後、攪拌したまま加熱し 102°C のオイルバス上で 1 時間リフラックスさせた。この時の液温は 80°C であった。次に、この液を放冷した後ガラスフィルターで濾過し、500 ml の純水で洗浄し、再度濾過した。この操作を 2 回繰り返した後、空气中 60°C で 4 時間乾燥し、室温～ 550°C まで 1 時間で昇温し同温度で 3 時間焼成することにより、27.4 g の白色な固体を得た。得られた固体を粉砕し、チタニアシリカ粉末を得た。

得られたチタニアシリカ粉末 8.0 g に市販の塩化ルテニウム水和物 ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、Ru 含量 35.5%) 1.13 g を水 8.2 g に溶解した液を含浸させた後、空气中 60°C で 1 時間乾燥し、塩化ルテニウムを担持した。次に担持したものを水素 50 ml/min 、窒素 100 ml/min の混合気流下、室温から 300°C まで 1 時間 30 分で昇温し、同温度で 1 時間還元した後、室温まで放冷し、灰褐色のチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末 8.4 g を得た。

得られたチタニアシリカ担持金属ルテニウム粉末 8.4 g を 100 ml/min の空気気流下で、室温から 600°C まで 3 時間 20 分で昇温し、同温度で 3 時間焼成することにより、8.5 g の灰色の粉末を得た。得られた粉末を成形し、12～18.5 メッシュとすることで、チタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒を得た。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、

$$\text{RuO}_2 / (\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2) \times 100 = 6.2 \text{ 重量\% であった。}$$

ルテニウム含量の計算値は、

$Ru / (RuO_2 + TiO_2 + SiO_2) \times 100 = 4.7$ 重量%であった。

この様にして得られたチタニアシリカ担持酸化ルテニウム触媒2.5gを実施例1と同様に反応管に充填し、酸化チタン担体で希釈せず、塩化水素ガスを180ml/min、酸素ガスを180ml/minで流通させ、内温を300℃とした以外は実施例1の反応方法に準拠して行った。反応開始1.8時間後の時点での単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $0.46 \times 10^{-4} \text{mol/min} \cdot \text{g}$ - 触媒であった。

【0043】

比較例5

次の方法により触媒を調製した。すなわち、1~2mmの球形の酸化チタン担体（堺化学工業（株）CS-300S-12）5.0gに、あらかじめ塩化ルテニウム（ $RuCl_3 \cdot nH_2O$ 、Ru含量35.5%）0.71gを1.67gの水に溶解した溶液を含浸し、60℃で2時間乾燥した。次いで、水素化ホウ素ナトリウム（ $NaBH_4$ ）0.835gと水4.1gとエタノール22.1gからなる溶液を調製し、氷浴で十分冷却したのち、既に調製済みの塩化ルテニウムを担持した酸化チタン担体を加え、塩化ルテニウムを還元した。このとき溶液の発泡が見られた。発泡がおさまってから、還元処理した固体を濾別した。次に、500mlの純水で30分間洗浄し再度、固体を濾別した。この操作を5回繰り返した。次に、この固体を60℃で4時間乾燥した。5.2gの黒色固体が得られた。次いで、この固体に、塩化カリウム0.19gを純水3.1gに溶解した溶液を2回に分けて含浸した。塩化カリウム水溶液の含浸量は1回目1.7g、60℃で1時間で乾燥後、2回目1.4gであった。得られた固体を60℃で4時間乾燥した。乾燥したものを空气中で350℃まで1時間で昇温し、同温度で3時間焼成した。次に、得られた固体を500mlの純水で30分間洗浄し濾別した。この操作を5回繰り返した。濾液に硝酸銀水溶液を滴下して、塩化カリウムが残存していないことを確認した。洗浄した後、固体を60℃で4時間乾燥して、球形の黒色の酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒5.1gが得られた。なお、酸化ルテニウム含量の計算値は、6.2重量%であった。ルテニウム含量の計算値は、4.7重量%であった。得られた触媒の細孔半径は0.004マイクロ

メートルから0.02マイクロメートルであった。この触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線は図4に示されている。また、この様にして得られた酸化チタン担持酸化ルテニウム触媒2.50gを実施例1と同様に反応管に充填し、反応温度を300℃とした以外は実施例1に準拠して行った。反応開始2.0時間後の時点での、単位触媒重量当りの塩素の生成活性は $3.92 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \cdot \text{g-触媒}$ であった。

【0044】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で用いた触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線である。

【図2】

実施例2で用いた触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線である。

【図3】

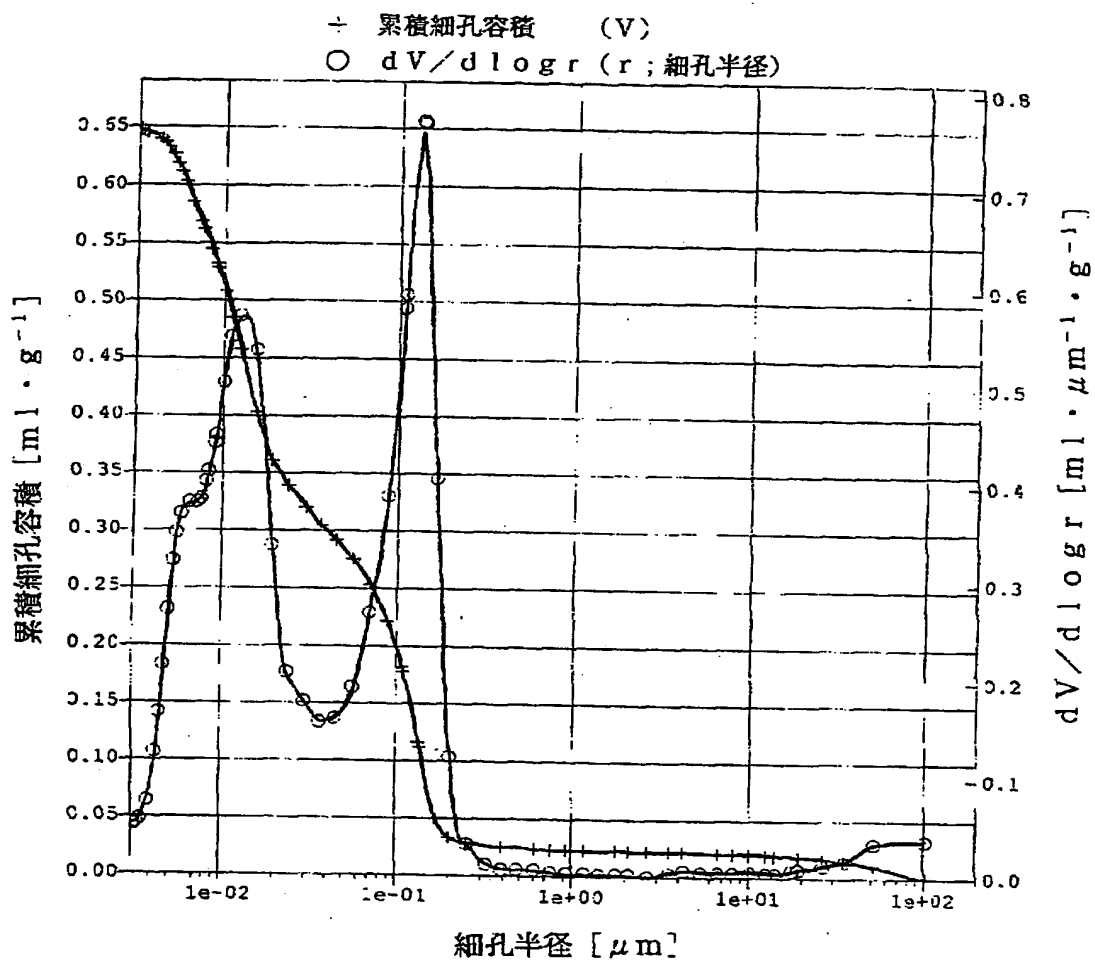
実施例3で用いた触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線である。

【図4】

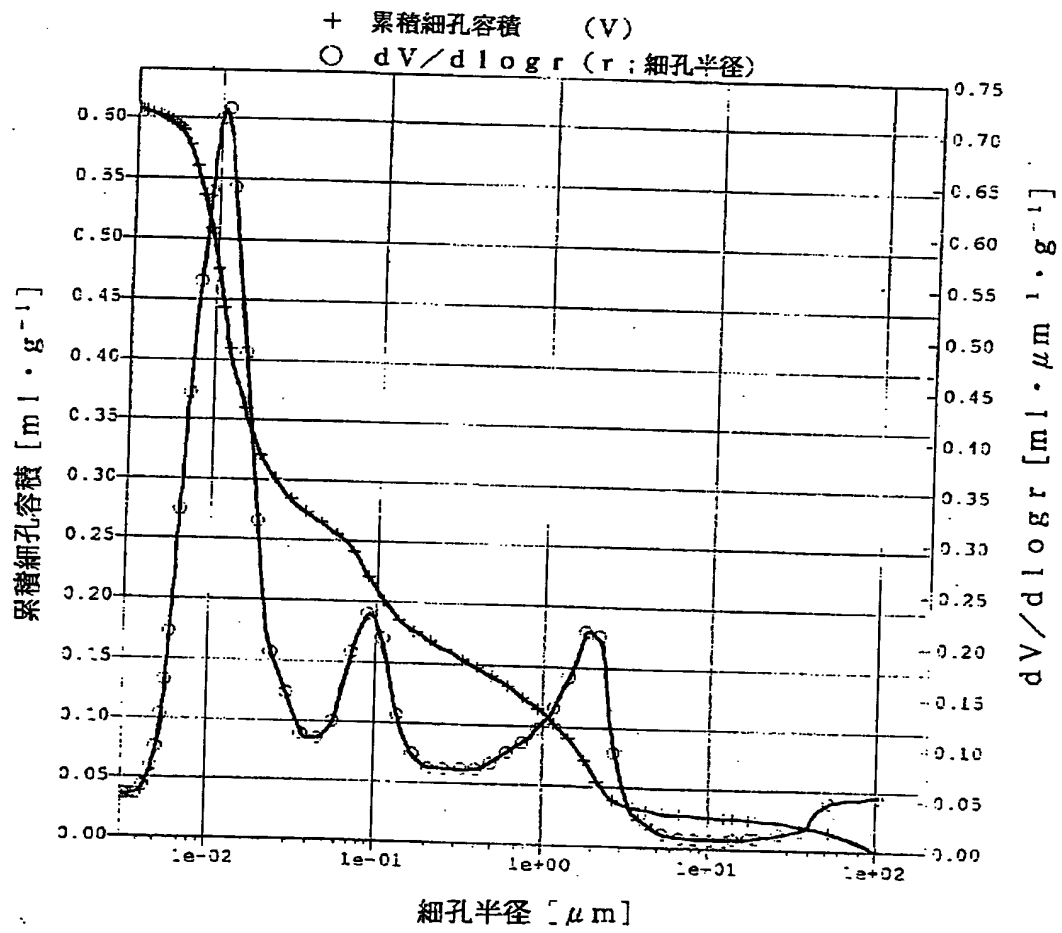
比較例5で用いた触媒の水銀圧入法による細孔分布曲線である。

【書類名】 図面

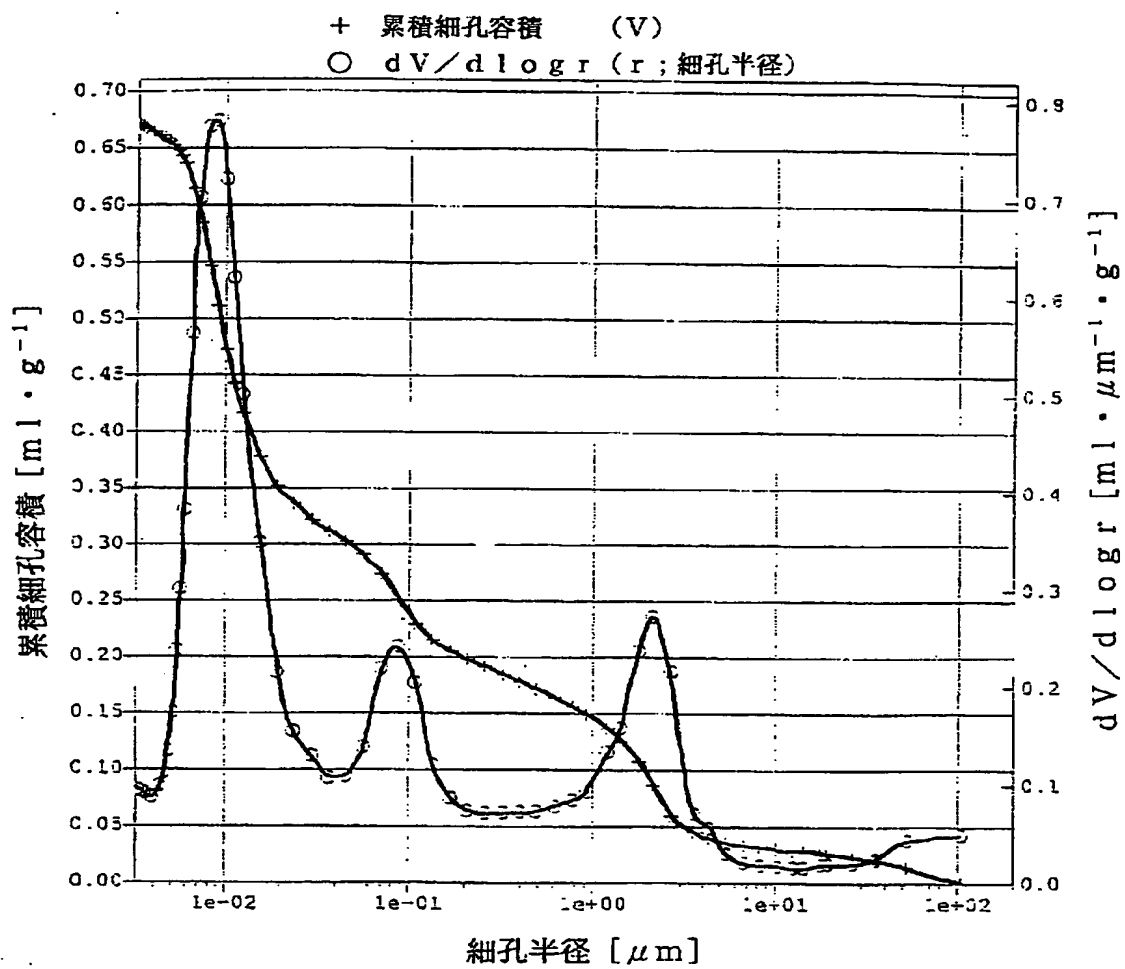
【図1】



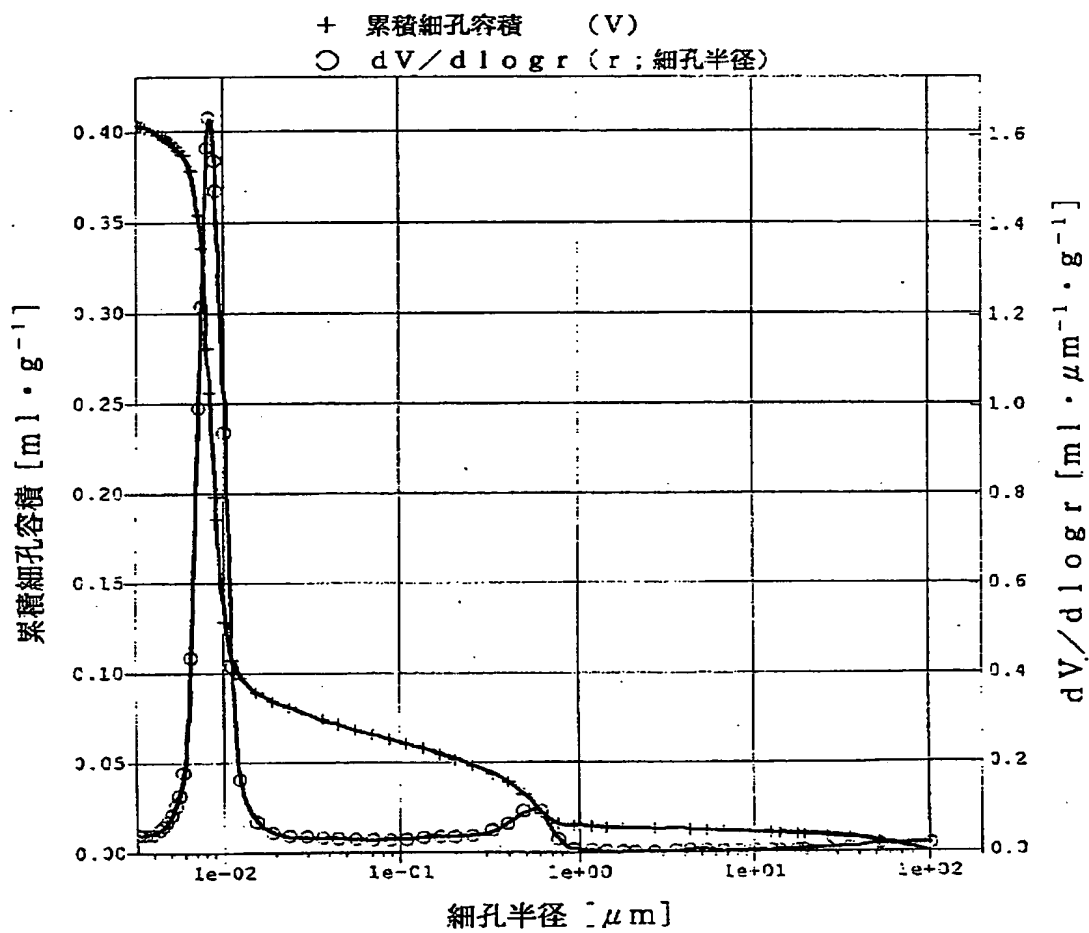
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩化水素を酸化して塩素を製造する方法であって、活性の高い触媒を使用し、より少量の触媒でより低い反応温度で塩素を製造可能な塩素の製造方法を提供する。

【解決手段】 塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、触媒の細孔半径が0.03～8マイクロメートルのマクロ細孔である細孔を有する担持酸化ルテニウム触媒を用いる塩素の製造方法、又は、塩化水素を酸素によって酸化して塩素を製造する方法であって、担体の外表面に酸化ルテニウムを担持した外表面担持触媒を用いる塩素の製造方法。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093285

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 神野 直美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社